

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239178

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C08G 18/62

C08G 18/80

(21)Application number : 04-041287

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1992

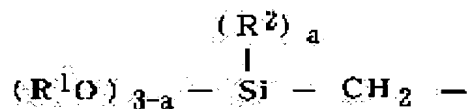
(72)Inventor : NAKAYAMA KAZUYA  
ANDOU NAOTAMI

## (54) CURABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject composition, composed of a specific acrylic resin, a specified alkoxyethyl group-containing acrylic copolymer, a specific curing catalyst and a specified blocked isocyanate, excellent in hardness, impact resistance and interlaminar adhesion and useful as a top coating, etc., on building exterior finish, etc.

**CONSTITUTION:** The objective composition consists essentially of (A) an acrylic resin having hydroxyl groups, 10-300mgKOH/g hydroxyl value and 1500-40000 number-average molecular weight, (B) an alkoxyethyl group-containing acrylic copolymer containing a group of the formula [R<sup>1</sup> is 1-10C alkyl; R<sup>2</sup> is H, 1-10C alkyl, aryl, aralkyl, etc.; (a) is 0-2], (C) a curing catalyst such as an organotin compound and (D) a blocked isocyanate such as hexamethylene diisocyanate. Furthermore, the blending ratio [(A)/(B)] of the components (A) and (B) in the composition is preferably (8/2) to (2/8) weight ratio and the amounts of the components (C) and (D) based on 100 pts.wt. total amount of the components (A) and (B) are preferably 0.1-10 pts.wt. component (C) and 10-30 pts.wt. component (D).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3144872

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239178

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/62	N E N	8620-4 J		
18/80	N F M	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平4-41287	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成4年(1992)2月27日	(72)発明者	中山 和也 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63
		(72)発明者	安藤 直民 兵庫県加古郡播磨町野添三丁目130-1
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

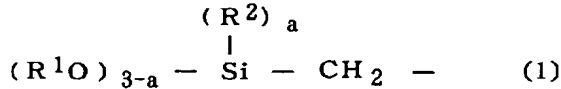
【目的】 硬度と耐衝撃性のバランスおよび2コート2ベークの層間密着性に優れた塗膜を形成しうる硬化性組成物をうる。

【構成】 水酸基を有するアクリル樹脂、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体、硬化触媒およびブロックイソシアナートからなる硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基を有するアクリル樹脂、  
(B) 一般式(1)：

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2を示す) で表わされる基を含有するアルコキシシリル基含有アクリル共重合体、(C) 硬化触媒および(D) ブロックイソシアナートを主成分とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記(A)成分のアクリル樹脂の水酸基価が10～300mgKOH/gであり、数平均分子量が1,500～40,000である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記(B)成分のアルコキシシリル基含有アクリル共重合体が、分子内に重合性二重結合とアルコキシシリル基とを有するアルコキシシリル基含有モノマー単位を5～90重量%含む重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 前記(C)成分の硬化触媒が、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸の酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物またはこれらの混合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】 前記(D)成分のブロックイソシアナートがヘキサメチレンジイソシアナートのブロックイソシアナートである請求項1記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、たとえば建築外装、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品またはプラスチックなどに使用される上塗塗料などとして有用な硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 従来の熱硬化性塗料としては、アルキッドメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料などのようなものが知られている。これらはメラミンが架橋剤として使用されたもので、臭気の問題が未解決のまま残されたものである。

【0003】 この問題を解決しうる塗料として、従来のポリオール樹脂とメラミン樹脂とによる架橋形式とは全く異なる架橋形式を有するポリオール樹脂と加水分解性

2

シリル基含有樹脂とからなる塗料が見出され、先に特許出願(特開平1-141952号公報)が行なわれている。この塗料によって形成される塗膜は耐候性、耐薬品性、耐溶剤性などにも優れている。

【0004】 しかしながら、このポリオール樹脂と加水分解性シリル基含有樹脂とからなる塗料の塗膜は、硬度と耐衝撃性のバランスがおとり、2コート2ベークでの層間密着性が低いという問題がある。

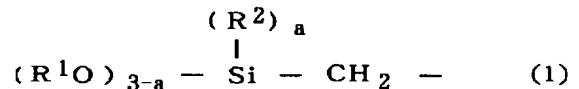
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこれらの問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、水酸基を有するアクリル樹脂、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体および硬化触媒に、さらにブロックイソシアナートを配合することで、塗膜の硬度と耐衝撃性とのバランスおよび2コート2ベークでの層間密着性が著しく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、(A) 水酸基を有するアクリル樹脂、(B) 一般式(1)：

【0007】

【化2】



【0008】 (式中、R<sup>1</sup> は炭素数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2を示す) で表わされる基を含有するアルコキシシリル基含有アクリル共重合体、(C) 硬化触媒および(D) ブロックイソシアナートを主成分とする硬化性組成物に関する。

【0009】

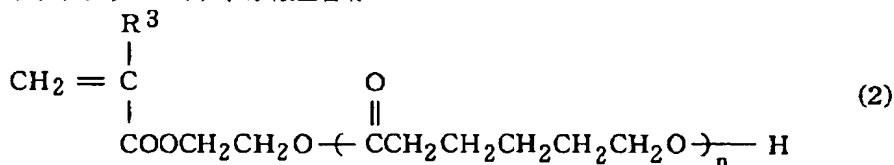
【実施例】 本発明に使用される(A)成分の水酸基を有するアクリル樹脂(以下、水酸基を有するアクリル樹脂(A)または単に(A)成分ともいう)は、焼付直後の硬度、耐溶剤性などの塗膜物性を発現させるためのものであり、その主鎖が実質的にアクリル共重合体鎖からなるために、硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などが良好になる。

【0010】 水酸基を有するアクリル樹脂(A)は、たとえば水酸基含有ビニル系重合性化合物とアクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体などとの共重合により行うことができる。

【0011】 前記水酸基含有ビニル系重合性化合物としては、たとえば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業(株)製のアロニクス5700、4-ヒドロキシスチレン、日本触媒化学工業(株)製のHE-10、HE-20、HP-10および

3

HP-20 (いずれも末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー)、日本油脂(株)製のプレナーP Pシリーズ(ポリプロピレングリコールメタクリレート)、プレナーPEシリーズ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、プレナーPEPシリーズ(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート)、プレナーAP-400(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、プレナーAE-350(ポリエチレングリコールモノアクリレート)、プレナーNKH-5050(ポリプロピレングリコールポリトリメチレンモノアクリレート)およびプレナーGLM(グリセロールモノメタクリレート)、水酸基含有ビニ \*



【0014】(式中、 $\text{R}^3$  はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $n$ は1以上の整数を示す)で表わされる構造を有するダイセル化学工業(株)製のPlacel FA-1( $\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $n = 1$ )、Placel FA-4( $\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $n = 4$ )、Placel FM-1( $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ 、 $n = 1$ )およびPlacel FM-4( $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ 、 $n = 4$ )、UCC(株)製のTONE M-100( $\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $n = 2$ )およびTONE M-201( $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ 、 $n = 1$ )などがあげられる。

【0015】これら水酸基含有ビニル系重合性化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】水酸基含有ビニル系重合性化合物と共重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体にとくに限定はなく、その具体例としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6およびAK-5、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エス

4

テル系化合物と $\epsilon$ -カプロラクトンとの反応によりえられる $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーなどがあげられる。なかでも、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーを用いることにより、塗膜の耐衝撃性および可とう性の改善をはかることができる。

【0012】前記 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーの代表的なものとしては、たとえば一般式(2)：

【0013】

【化3】

テル類との縮合生成物たるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0017】(A)成分中には、50%(重量%、以下同様)をこえない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成されたセグメントが含まれていてもよく、(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーに由来するセグメントが含まれていてもよい。前記(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーには限定はなく、その具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、それらの酸無水物(無水マレイン酸など)、またはそれらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物などがあげられる。

【0018】(A)成分の合成法としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合法が、合成の容易さの点で好ましい。

5

【0019】溶液重合法においては、必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて分子量を調整することができる。また、使用する重合溶剤は、非反応性の溶剤であればとくに限定はない。

【0020】また、水酸基を有するアクリル樹脂(A)は、たとえばヘプタン、ペンタンなどの非極性有機溶剤に不溶性の重合体粒子を分散させた非水ディスページョンタイプとしてもよい。

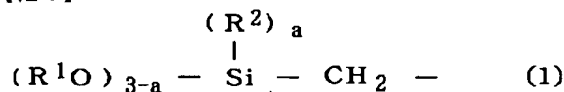
【0021】水酸基を有するアクリル樹脂(A)の分子量および水酸基価にはとくに限定はないが、耐久性など本発明の硬化性組成物から形成される塗膜の物性(以下、塗膜物性という)の点から数平均分子量が1,500~40,000であるのが好ましく、3,000~25,000であるのがさらに好ましい。また、強度、耐久性などの塗膜物性の点から十分に架橋しうだけの水酸基を有することが必要であり、水酸基価が10~300mgKOH/gであるのが好ましく、30~150mgKOH/gであるのがさらに好ましい。

【0022】このような水酸基を有するアクリル樹脂(A)は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】本発明に使用される(B)成分のアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(以下、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)または単に(B)成分ともいう)は、一般式(1)：

【0024】

【化4】



【0025】で表わされるアルコキシシリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有する重合体である。このアルコキシシリル基は、(B)成分の主鎖の末端に含まれていてもよく、側鎖に含まれていてもよく、双方に含まれていてもよい。

【0026】(B)成分1分子中のアルコキシシリル基の個数が1個未満では本発明の組成物からえられる塗膜の耐溶剤性が低下しやすくなる。

【0027】前記式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基である。炭素数が10をこえると、アルコキシシリル基の反応性が低下し、R<sup>1</sup>がアルキル基以外、たとえばフェニル基、ベンジル基のばあいにも、反応性は低下する。R<sup>1</sup>の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などがあげられる。

【0028】前記式中、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1個の炭化水素基である。R<sup>2</sup>であるアルキル基の具体例としては、R

6

<sup>1</sup>と同様の基があげられ、アリール基の具体例としては、たとえばフェニル基などがあげられ、アラルキル基の具体例としては、たとえばベンジル基などがあげられる。

【0029】前記式中、aは0、1または2を示す。

【0030】前記一般式(1)で表わされるアルコキシシリル基の具体例としては、たとえば後述するアルコキシシリル基含有モノマーに由来する基があげられる。

【0031】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)は、その主鎖が実質的にアクリル共重合鎖からなるために硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などにすぐれている。さらにアルコキシシリル基が炭素原子に結合しているために、硬化物の耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などにすぐれている。

【0032】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の数平均分子量は、本発明の組成物からえられる塗膜の耐久性などの物性の点から1,000~30,000が好ましく、3,000~25,000がさらに好ましい。

【0033】(B)成分は、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体などとアルコキシシリル基含有モノマーとの共重合によりうることができる。

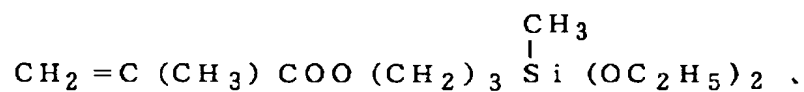
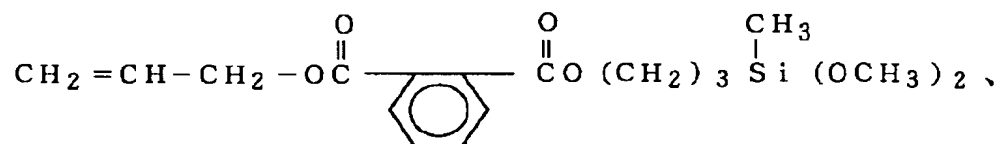
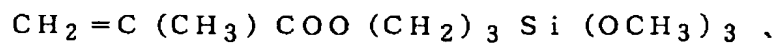
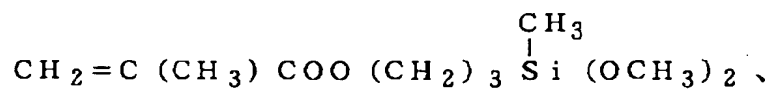
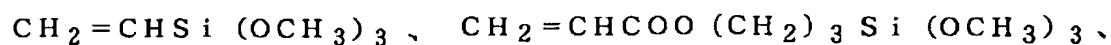
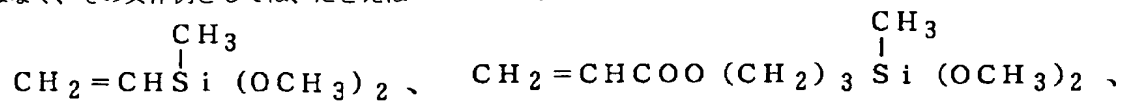
【0034】このようなアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体に限定はなく、その具体例としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業(株)製のアロニクスM-570、東亜合成化学工業(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6およびAK-5、ダイセル化学工業(株)製のPlacel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1およびPlacel FM-4、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアアルキルエステル類などのα、β-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアアルキルエステル類とリン酸もしくはリン酸エステル酸との縮合生成物たるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0035】前記アルコキシシリル基含有モノマーとしては重合性二重結合を有しているということ以外とくに限定はなく、その具体例としては、たとえば

\*【0036】

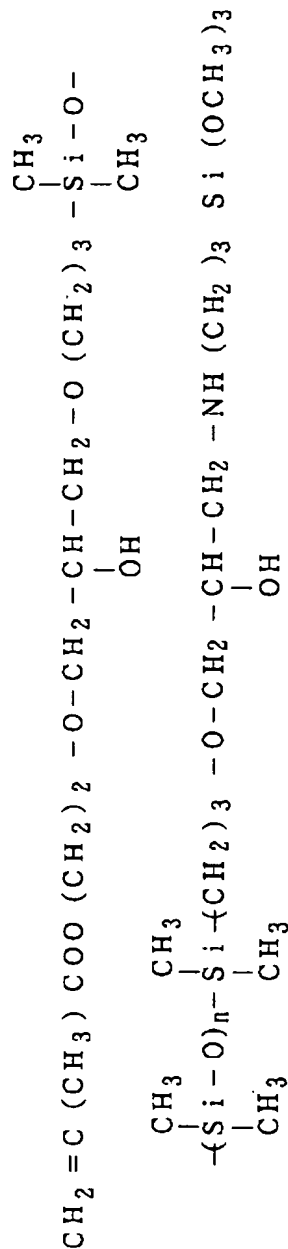
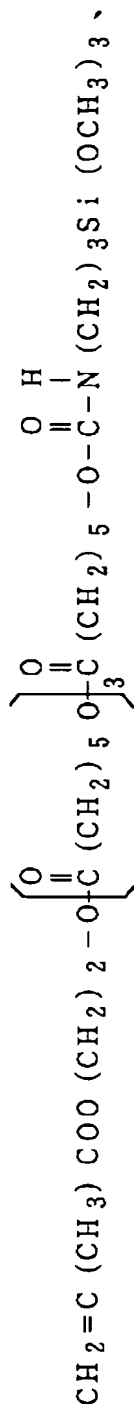
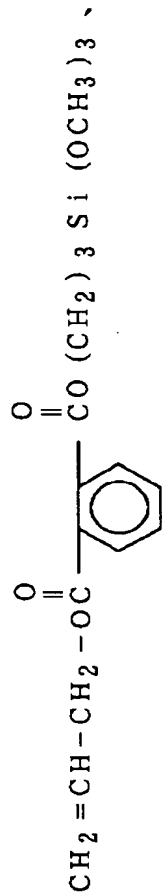
【化5】

\*



【0037】

【化6】



【0038】などがあげられ、さらに末端にアルコキシシリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して有する（メタ）アクリレートなどがあげられる。

【0039】（B）成分中におけるアルコキシシリル基含有モノマーの割合は、組成物の硬化性や塗膜の耐久性などの点から5～90%が好ましく、11～70%がさらに好ましい。

【0040】（B）成分中には、50%をこえない範囲

で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成されたセグメントが含まれていてもよく、（メタ）アクリル酸誘導体以外のモノマーに由来するセグメントが含まれていてもよい。前記（メタ）アクリル酸誘導体以外のモノマーには限定はなく、その具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物；マレイ



## 11

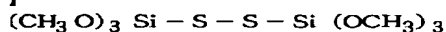
ン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、それらの酸無水物（無水マレイン酸など）、またはそれらと炭素数1〜20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物などがあげられる。

【0041】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B）は、たとえば特開昭54-36395号公報、同57-36109号公報、同58-157810号公報などに示される方法により製造することができるが、合成の容易さなどの点からアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により製造するのが最も好ましい。

【0042】この際においても必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、

【0043】

【化7】



【0044】などの連鎖移動剤を用い、分子量を調整することができる。とくにアルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤、たとえば、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いることが、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体の末端にアルコキシシリル基を導入できるという理由で好ましい。

【0045】また、前記溶液重合法に用いられる重合溶剤は、炭化水素類（トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなど）、ケトン類（メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなど）のごとき非反応性の溶剤であればとくに限定はない。

【0046】このようなアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B）は、1種を用いてもよく、2種以上を

## 12

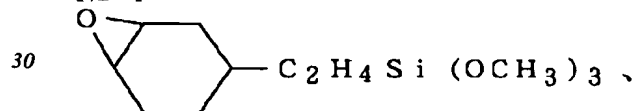
併用してもよい。

【0047】（A）成分と（B）成分の使用割合にとくに限定はないが、（A）成分／（B）成分が重量比で9／1〜1／9が好ましく、8／2〜2／8がさらに好ましい。前記（A）成分／（B）成分の割合が9／1をこえると本発明の組成物からえられる塗膜の耐水性が低下する傾向があり、1／9未満になると（A）成分をブレンドする効果が充分えられなくなる傾向がある。

【0048】本発明に用いる（C）成分である硬化触媒（以下、硬化触媒（C）または単に、（C）成分ともいう）の具体例としては、たとえばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジオクチルスズジマレエートのポリマー、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、

【0049】

【化8】



【0050】油化シェルエポキシ（株）製のカーデューE、油化シェルエポキシ（株）製のエピコート828、エピコート1001などのエポキシ化合物とリン酸および（または）モノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウムのような有機アルミニウム化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス（アセチルアセトナート）ジルコニウムのような有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N、N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの混合物または反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

## 13

などのアルカリ性化合物などがあげられる。

【0051】これら硬化触媒(C)のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物もしくは反応物、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸またはその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物またはこれらの混合物が活性も高く好ましい。

【0052】このような硬化触媒(C)は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0053】(C)成分の使用量にはとくに限定はないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分100部(重量部、以下同様)に対して、通常0.1~20部が好ましく、0.1~10部がさらに好ましい。(C)成分の使用量が0.1部未満になると硬化性が低下する傾向があり、20部をこえると塗膜の外観性が低下する傾向がある。

【0054】本発明で使用される(D)成分であるブロックイソシアナート(以下、単に(D)成分ともいう)とは、ブロック剤でマスクされ、常温では反応性のない構造とした基を有する化合物をいう。前記ブロックイソシアナートは、100℃程度以上に加熱されるとブロック剤が解離し、活性水素イソシアナート基を再生する。前記ブロックイソシアナートを配合することにより、イソシアナート基が結合関与して塗膜に靱性が付与され、耐衝撃性が向上し、また、極性基が増加することにより2コート2ベーク時の層間密着性が向上するなどの物性の向上が図られる。しかもイソシアナートがブロック剤でマスクされているため、組成物のポットライフに悪影響を及ぼさない。

【0055】さらに、ブロックイソシアナートを主剤中に入れることが可能となり、クリアー塗料においては1液塗料、エナメルのはばいは主剤、硬化触媒の2液塗料とすることができる。

【0056】ブロック剤でマスクされるイソシアナートとしては、たとえばトリレンジイソシアナート、キシレンレンジイソシアナート、水添ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどの脂肪族イソシアナート、イソホロンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナートなどの脂環族イソシアナートなどがあげられる。

【0057】前記イソシアナートのなかでは耐候性の点からは、たとえばヘキサメチレンジイソシアナートなどの脂肪族イソシアナート、イソホロンジイソシアナートなどの脂環族イソシアナートが好ましく、耐衝撃性の点からは、ヘキサメチレンジイソシアナート系のものが好ましい。

【0058】前記イソシアナートのブロック剤の具体例としては、たとえばフェノール、クレゾール、p-ナフトール、チモール、p-ニトロフェノール、p-クロロ

## 14

フェノール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノールなどのフェノール系化合物、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコールなどのアルコール系化合物、たとえばホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどの活性メチレン系化合物、たとえばブチルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオフェノールなどのメルカプタン系化合物、たとえば尿素、チオ尿素、エチレン尿素などの尿素系化合物、たとえばN-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドンなどのカルバミン酸塩系化合物、たとえばエチレンイミンなどのイミン系化合物、たとえば重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウムなどの亜硫酸系化合物などがあげられる。

【0059】前記ブロックイソシアナートの好ましい具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアナート基をメチルエチルケトキシムなどでブロックしたものがあげられる。市販品としては住友バイエルウレタン(株)製のデスモジュールBL-3175、デスモジュールBL-1100、デスモジュールBL-1190、デスモジュールBL-1265、デスモジュールAPステابل、デスモジュールAP-12ステابل、デスモジュールCTステابل、日本ポリウレタン(株)製のコロネート2507などのHMDI系ブロックイソシアナートがあげられる。

【0060】(D)成分の使用量は、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分100部に対し3~50部が好ましく、10~30部がさらに好ましい。該量が3部未満では耐衝撃性改良効果が不十分になりやすく、50部をこえると硬化性が低下する傾向がある。

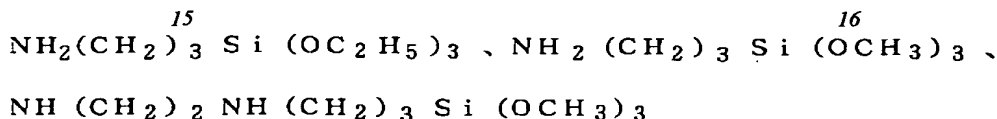
【0061】本発明の組成物には、その用途、目的などに応じて、その他の種々の添加剤や充填剤を添加してもよい。

【0062】たとえばアミノシラン化合物を添加することにより、アルミ、ステンレスなど金属基材に対する密着性を向上させることができる。

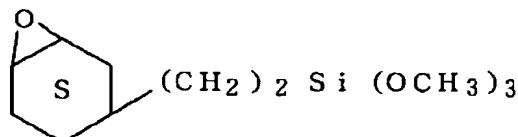
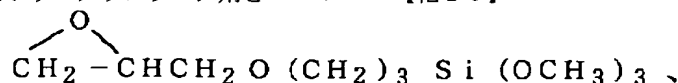
【0063】アミノシラン系化合物にはとくに限定はなく、1分子中にアミノ基と少なくとも1個の加水分解性基が結合したケイ素基とを有するものであればよい。前記アミノシラン系化合物の具体例としては、たとえば

【0064】

【化9】



【0065】などのアミノ基を含むシランカップリング剤；前記のアミノ基を含むシランカップリング剤と \* 【0066】  
\* 【化10】



【0067】などのエポキシ基を含むシランカップリング剤との反応物；前記のアミノ基を含むシランカップリング剤とエチレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロヒドリン、エポキシ化大豆油、油化シェルエポキシ(株)製のエピコート828、エピコート1001、共栄社油脂化学工業(株)製のエポライト4000、エポライト40E、チッソ(株)製のERL-4206、ERL-4221、ERL-4299などのエポキシ基を含む化合物との反応物などがあげられる。

【0068】アミノシラン系化合物の添加量は(A)成分および(B)成分の樹脂固形分100部に対して0.2~10部が好ましく、さらには1~7部が好ましい。該量が0.2部未満では密着改良効果が発現されにくくなり、10部をこえると耐候性が低下する。

【0069】また、調製された組成物を長期にわたって繰り返し使用しても問題のない保存安定性を確保するためには、脱水剤やアルキルアルコールを使用することが好ましい。とくに脱水剤とアルキルアルコールとを併用すれば顕著な効果がみられる。

【0070】前記脱水剤の具体例としては、たとえばオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性エステル化合物があげられる。また、アルキルアルコールの具体例としては、たとえばメタノール、エタノールのような低分子量アルコールがあげられる。

【0071】脱水剤やアルキルアルコールは、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)に、その重合前に加えてもよく、重合後に加えてもよく、重合中に加えてもよい。

混合物(a)

キシレン

スチレン

アクリル酸n-ブチル

18.0部

37部

24部

てもよい。脱水剤やアルキルアルコールの使用量にとくに限定はないが(A)成分および(B)成分の樹脂固形分100部に対し、0.5~20部が好ましく、2~10部がさらに好ましい。

【0072】さらに、本発明の硬化性組成物に添加するものとして、希釈剤、顔料(体質顔料を含む)、紫外線吸収剤、光安定剤、沈降防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラルなどの樹脂などがあげられる。

【0073】前記のごとき本発明の組成物を各種塗装法によって被塗物に塗装したのち、硬化させることにより、強度と耐衝撃性とのバランス、密着性、耐久性などに優れた塗膜を形成しうる。塗装法としては浸漬、吹付け、刷毛塗りなどの常法があげられ、硬化条件としては通常60~250℃、好ましくは80~200℃、1~60分の条件が採用される。とくに本発明の組成物を2コート2ベークで塗装したばあい、層間密着性に優れた塗膜を形成することができる。

【0074】つぎに本発明の硬化性組成物を実施例に基づき、さらに具体例に説明する。

#### 【0075】合成例1

[水酸基を有するアクリル樹脂(A)の合成] 攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ローンを備えた反応容器に、酢酸ブチル31.3部およびキシレン9.5部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温したのち、下記組成の混合物(a)を滴下ローンにより5時間かけて等速滴下した。

#### 【0076】

17

Placel FM-4

(ダイセル化学工業(株)製のメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとε-カプロラクトンとの反応物)

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

混合物(a)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部およびトルエン3.8部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整した。前記反応によりえられた(A)成分の水酸基価(mgKOH/g 固形分)は37、数平均分子量は10,000であった。

混合物(b)

スチレン

メタクリル酸メチル

アクリルアミド

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

キシレン

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

混合物(b)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部およびトルエン5部を1時間かけて等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間熟成のち冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整した。前記反応によりえられた(B)成分の数平均分子量は15000であった。

【0079】実施例1~6および比較例1~2

350ml ガラスビンに、合成例1でえた(A)成分を含む溶液102.8g、酸化チタン(石原産業(株)製のCR90)72g、メタノール11g、オルト酢酸メチル11g、キシレン26gおよび70mlのガラスビーズを仕込みペイントシェーカーにより2時間分散させた。

【0080】ついで、これらの混合物に合成例2でえた(B)成分を含む溶液77.2gを加えて同様に30分散させ、固形分濃度60%の白エナメルをえた。

【0081】前記白エナメル30gに対し、ブロックイソシアナート0.5、1.1、2.2gを加え、それぞれにジオクチルスズマレエート0.05gを加え、さらに油化シエルエポキシ(株)製のエピコート828とγ-アミノプロピルトリエトキシシランとの等当量反応物0.22gを加えて攪拌したのち、シンナーでスプレー粘度まで希釈し、脱脂

18

39部

1.8部

\*【0077】合成例2

[アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の合成] 合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温したのち、下記組成の混合物(b)を滴下ロートにより5時間かけて等速滴下した。

\*【0078】

12.8部

45.7部

1.5部

40.0部

13.5部

1.0部

したアルミ板(A1050P、板厚0.8mm)にスプレー塗装し、表1に示すように140℃で30分間または150℃で30分間焼付けし、塗膜の厚さがいずれも約30μmの塗板を作製した。

【0082】えられた塗膜の硬度および耐衝撃性を評価した。結果を表1に示す。

【0083】つぎに、焼き付けした塗膜上に同一条件で塗布、焼き付けし、2コート2ベークによる塗膜を作製し、下記の方法で層間密着性を調べた。結果を表1に示す。また前記白エナメル30gに対しブロックイソシアナートを2.2g加えたばあいの保存安定性を50℃密閉系での粘度変化によって評価した結果を表2に示す。

【0084】なお、粘度変化率は50℃で貯蔵後、23℃での粘度をB型粘度計により測定した値を初期の粘度で割った値である。

【0085】(層間密着性) たて1mm、よこ1mmの間隔で10個づつ、合計100個のゴバン目を切り、セロテープにより剥離試験を行なって、剥離しないゴバン目の数により評価する。

【0086】

【表1】

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	6	比較例1	比較例2
ブロックインシアナート	デスモジュール*1 BL-3175	有	有	有	-	-	-	-	-
	コロネート2507*2	-	-	-	有	有	有	-	-
焼付条件	温度 (°C)	150	150	150	140	140	140	150	140
	時間 (分)	30	30	30	30	30	30	30	30
主剤/ブロックインシアナート比率		30/0.5	30/1.1	30/2.2	30/0.5	30/1.1	30/2.2	-	-
評価結果	鉛筆硬度 (JIS K 5400)	H	H	H	H	H	H	H	H
	耐衝撃性 (デュボン式) (JIS K 5400)*3	20cm	25cm	30cm	25cm	30cm	30cm	15cm	20cm
	2コート2ベーク層間密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	10/100	20/100

〔注〕 \*1:住友バイエルウレタン (株) 製のデスモジュールBL-3175、HMDI系ブロックインシアナート。

\*2:日本ポリウレタン (株) 製のコロネート2507、HMDI系ブロックインシアナート。

\*3:1/2インチ×500g荷重。

表 2

実施例番号		3	6	比較例1
ブロッカイソシアナート	デスモジュール BL-3175	有	-	-
	コロネート 2507	-	有	-
	初期	1	1	1
粘度変化率	7日	1.20	1.15	1.18
	14日	1.26	1.22	1.25
	21日	1.33	1.32	1.34
	28日	1.35	1.36	1.37

【0088】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を用いることにより、硬度和耐衝撃性およびそのバランスに優れた塗膜を

形成しうる。さらに2コート2ベークにより塗膜を形成したばあいには、層間密着性に優れた塗膜がえられる。